



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101453040 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200810174450. 7

C01G 23/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 05. 15

B60L 11/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

141146/2005 2005. 05. 13 JP

(56) 对比文件

CN 1601800 A, 2005. 03. 30, 全文.

CN 1198843 A, 1998. 11. 11, 全文.

(62) 分案原申请数据

200610079893. 9 2006. 05. 15

审查员 尹朝丽

(73) 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 稻垣浩贵 高见则雄

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 刘炳胜

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525 (2010. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

C01G 53/00 (2006. 01)

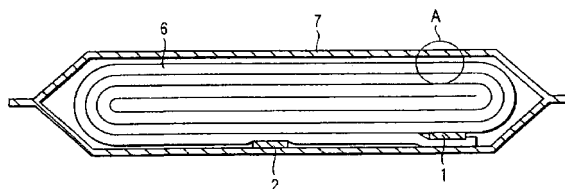
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 8 页

(54) 发明名称

非水电解质电池、电池组和车辆

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解质电池,包括:外壳;包含锂-钴复合氧化物且设置在所述外壳中的正极;设置在所述外壳中的并且包含锂-钛复合氧化物的负极,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{Å}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{Å}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度设置为 100 的基础上,所述金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度;以及设置在所述外壳中的非水电解质。



1. 一种非水电解质电池,包括:

外壳;

包含锂-钴复合氧化物,且设置在所述外壳中的正极;

设置在所述外壳中的并且包含锂-钛复合氧化物的负极,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{\AA}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{\AA}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度设置为 100 的基础上,所述金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子;以及

设置在所述外壳中的非水电解质。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中所述微晶直径不小于 $2.6 \times 10^2 \text{\AA}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中在将所述钛酸锂的主峰强度设置为 100 的基础上,所述金红石型 TiO_2 的主峰强度、所述锐钛型 TiO_2 的主峰强度以及所述 Li_2TiO_3 的主峰强度中的任何一个都不大于 3。

4. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中所述成分 X 位于所述钛酸锂中 Li 的位置。

5. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中所述非水电解质包含至少两种选自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和 γ -丁内酯中的溶剂。

6. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中所述非水电解质包含 γ -丁内酯。

7. 如权利要求 1 所述的非水电解质电池,其中所述非水电解质包含至少三种选自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、 γ -丁内酯和碳酸亚乙烯酯中的溶剂。

8. 一种包括多个非水电解质电池的电池组,

所述多个非水电解质电池中的每一个包括:

外壳;

包含锂-钴复合氧化物,且设置在所述外壳中的正极;

设置在所述外壳中的并且包含锂-钛复合氧化物的负极,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{\AA}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{\AA}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度设置为 100 的基础上,所述金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子;以及

设置在所述外壳中的非水电解质。

9. 如权利要求 8 所述的电池组,还包括检测所述多个非水电解质电池中的每一个的电压的保护电路。

10. 包括如权利要求 8 所述的电池组的车辆。

非水电解质电池、电池组和车辆

[0001] 本申请是 2006 年 5 月 15 日提交的、申请号为 200610079893.9、名称为“非水电解质电池、锂-钛复合氧化物、电池组和车辆”的分案申请。

[0002] 对相关申请的交叉引用

[0003] 本申请基于 2005 年 5 月 13 日提交的在先日本专利申请 No. 2005-141146, 并且要求其优先权, 通过引用将其全部内容包含在此。

技术领域

[0004] 本发明涉及非水电解质电池、锂-钛复合氧化物、电池组和车辆。

背景技术

[0005] 对非水电解质电池的研究现在非常活跃, 非水电解质电池具有较高的能量密度, 其中, 使锂离子在负极和正极之间移动从而对电池进行充电和放电。

[0006] 根据电池的使用, 对于非水电解质电池需要不同的特性。例如, 当非水电解质电池用于数码相机时, 希望在大约 3C 的电流下放电, 当非水电解质电池用于混合动力电动车这样的车辆时, 希望在至少大约 10C 的电流下放电。因此, 在上述技术领域中使用非水电解质电池中尤其需要大电流特性。

[0007] 现在, 其中锂-过渡金属复合氧化物用作正极活性物质, 而含碳物质用作负极活性物质的非水电解质电池已经投入实际应用。通常, Co、Mn 或 Ni 用作包含在锂-过渡金属复合氧化物中的过渡金属。

[0008] 近年来, 一种非水电解质电池已经投入实际应用, 其中的锂-钛复合氧化物相对于含碳物质具有较高的 Li 吸收-释放潜能。因为锂-钛复合氧化物在电池的充电-放电过程中体积变化较小, 所以最好用锂-钛复合氧化物来改进二次电池的充电-放电周期特性。

[0009] 在锂-钛复合氧化物中, 预期尖晶石型钛酸锂将特别有用。可以通过例如将氢氧化锂与二氧化钛混合, 然后烘烤得到的混合物来合成尖晶石型钛酸锂。如果在该合成过程中, 烘烤不充分, 则除了尖晶石型钛酸锂之外还会得到包含作为杂质相的锐钛型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 的锂-钛复合氧化物。

[0010] 在日本专利公开 (KoKai) No. 2001-240498 中公开了以下内容, 即, 包含尖晶石型钛酸锂作为主要成分、具有少量上述杂质相并且具有 700 到 $800\text{\AA}$ 的微晶直径 (crystallite diameter) 的锂-钛复合氧化物可以被用作具有较大容量的负极活性物质。

发明内容

[0011] 本发明目的是提供在大电流特性方面优异的非水电解质电池、锂-钛复合氧化物、电池组和车辆。

[0012] 根据本发明的第一方面, 提供了一种非水电解质电池, 包括: 外壳; 包含锂-钛复合氧化物并且设置在外壳中的正极; 设置在外壳中的、并且包含锂-钛复合氧化物的负极,

所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{Å}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{Å}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度 (main peak intensity) 设置为 100 的基础上,金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子;以及设置在外壳中的非水电解质。

[0013] 根据本发明的第二个方面,提供了一种包括非水电解质电池的电池组,每个非水电解质电池包括:外壳;包含锂-钛复合氧化物并且设置在外壳中的正极;设置在外壳中的、并且包含锂-钛复合氧化物的负极,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{Å}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{Å}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度 (main peak intensity) 设置为 100 的基础上,金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子;以及设置在外壳中的非水电解质。

[0014] 此外,根据本发明的第三个方面,提供了一种锂-钛复合氧化物,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{Å}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{Å}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度 (main peak intensity) 设置为 100 的基础上,金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子。

[0015] 根据本发明的第四个方面,提供一种包括包含非水电解质电池的电池组的车辆,每个非水电解质电池包括:外壳;包含锂-钛复合氧化物并设置在外壳中的正极;设置在外壳中的、并且包含锂-钛复合氧化物的负极,所述锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{Å}$ 且不大于 $6.9 \times 10^2 \text{Å}$,所述锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 、 Li_2TiO_3 和具有尖晶石结构的钛酸锂,在将通过 X 射线衍射测量而确定的钛酸锂的主峰强度 (main peak intensity) 设置为 100 的基础上,金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度,其中所述锂-钛复合氧化物包含由 Na 和 K 中的至少一种组成的成分 X,并且包含在所述锂-钛复合氧化物中的成分 X 的量在重量上不低于 0.10% 并且不高于 3.04%,所述锂-钛复合氧化物的形式为平均粒子直径不小于 100nm 且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子;以及设置在外壳中的非水电解质。

附图说明

[0016] 图 1A 是示意性地显示作为例子的根据本发明第一实施例的单元电池的结构的横截面图;

- [0017] 图 1B 是示意性地显示图 1A 所示圆圈部分 A 的结构的横截面图；
- [0018] 图 2 是以拆卸开的方式显示根据本发明第二实施例的电池组的结构的斜视图；
- [0019] 图 3 是显示根据本发明第二实施例的电池组的电路的框图；
- [0020] 图 4 是显示对于本发明的例子的锂 - 钛复合氧化物的 X 射线衍射图的图表；
- [0021] 图 5 是示意性地显示部分被除去的根据本发明第一实施例的另一种单元电池的结构的斜视图；
- [0022] 图 6 以放大方式显示图 5 所示的圆圈部分 B 的结构的横截面图；
- [0023] 图 7 是显示根据本发明第三实施例的串联式混合动力车示意图；
- [0024] 图 8 是显示根据本发明第三实施例的并联式混合动力车示意图；
- [0025] 图 9 是显示根据本发明第三实施例的串联 - 并联式混合动力车的示意图；
- [0026] 图 10 是显示根据本发明第三实施例的轿车型汽车的示意图；
- [0027] 图 11 是显示根据本发明第三实施例的混合动力摩托车示意图；
- [0028] 图 12 是显示根据本发明第三实施例的电动摩托车的示意图。

具体实施方式

[0029] 通过广泛的研究,发明人发现锂 - 钛复合氧化物呈现相对较低的锂离子导电性。例如,已发现锂 - 钛复合氧化物的锂离子导电性远低于锂 - 钴复合氧化物的锂离子导电性。更具体地,锂 - 钛复合氧化物的锂离子导电性是锂 - 钴复合氧化物的锂离子导电性的几百分之一。因此,在包括锂 - 钛复合氧化物和锂 - 钴复合氧化物的非水电解质电池中,锂离子在锂 - 钛复合氧化物中的扩散是速度确定步骤,因此导致非水电解质电池的大电流特性较差。

[0030] 因此,本发明人发现锂离子的扩散速度随着锂 - 钛复合氧化物的微晶直径的减小而提高,从而提高了锂 - 钛复合氧化物的离子导电性。

[0031] 本发明人还发现,锂离子的扩散速度还随着锂 - 钛复合氧化物中包含的杂质相的量的减少而提高。其可以理解为杂质相阻碍了锂离子的扩散,从而降低了锂离子的扩散速度。

[0032] 但是,在制造过程中进行充分的烘烤的情况下,锂 - 钛复合氧化物具有较大的微晶直径,而且在制造的锂 - 钛复合氧化物中,杂质相的量减少。另一方面,在制造过程中抑制烘烤的情况下,锂 - 钛复合氧化物具有较小的微晶直径,并且包含大量的杂质相。因此,难以制造既具有较小的微晶直径又包含少量的杂质相的锂 - 钛复合氧化物,从而使得难以提高锂 - 钛复合氧化物的离子导电性。

[0033] 本发明人发现,可以通过使锂 - 钛复合氧化物的微晶直径和杂质相的量满足稍后所述的条件来提高锂 - 钛复合氧化物的离子导电性,从而改进非水电解质电池的大电流放电特性。

[0034] 现在将参考附图说明本发明的每个实施例。在附图中,实施例公有的成分用相同的参考数字来表示,从而省略重复的说明。而且,所述附图仅仅是帮助理解本发明的示意图。附图可以包括形状、尺寸和比例与实际装置不同的部分。但是,考虑到以下的说明和公知的技术,可以适当改变装置的设计。

[0035] (第一实施例)

[0036] 现在将参考图 1A 和 1B 说明作为例子的根据本发明第一实施例的单元电池的结构。具体地,图 1A 是示意性地显示根据本发明第一实施例的平板型非水电解质二次电池的结构横截面图,图 1B 是详细显示图 1A 中所示的圆圈部分 A 的结构横截面图。

[0037] 正极端子 1 电连接到正极 3,负极端子 2 电连接到负极 4。正极 3、负极 4 以及插入在正极 3 和负极 4 之间的隔板 5 共同形成平板型卷绕电极 6。由于隔板 5 插入在正极 3 和负极 4 之间,所以负极 4 和正极 3 被彼此在空间中分离地设置。卷绕电极 6 容纳在其中装有非水电解质的外壳 7 中。

[0038] 如图 1A 所示,平板型卷绕电极 6 容纳在其中装有非水电解质的外壳 7 中。在卷绕电极 6 的外周边附近,负极 2 电连接到外部,并且正极端子 1 电连接到内部。卷绕电极 6 具有包括负极 4、隔板 5、正极 3 和隔板 5 的层叠结构,它们按照所述的顺序一个一个地层叠,图 1A 没有显示层叠结构。

[0039] 图 1B 更详细地显示了卷绕电极 6 的结构。如图所示,正极 3、负极 4 以及插入在正极 3 和负极 4 之间的隔板 5 按照所述的顺序一个一个地层叠。构成最外周边区域的负极 4 包括形成外层的负极集电器 4a 和位于负极集电器 4a 内的负极层 4b。其它的负极 4 中的每一个包括负极层 4b、负极集电器 4a 和另外的负极层 4b,它们按照所述的顺序一个一个地层叠。同样,正极 3 包括正极层 3b、正极集电器 3a 和另一个正极层 3b,它们按照所述的顺序一个一个地层叠。

[0040] 下面将详细说明在非水电解质电池中包含的负极、非水电解质、正极、隔板、外壳、正极端子和负极端子。

[0041] (1) 负极

[0042] 负极包括负极集电器和负极层,该负极层支撑在负极集电器的一个表面上或者两个表面上并且包含负极活性物质、负极导电剂和粘结剂。

[0043] 负极活性物质包括锂-钛复合氧化物,该锂-钛复合氧化物具有不大于 $6.9 \times 10^2 \text{ \AA}$ 的微晶直径,并且包含具有尖晶石结构的钛酸锂(此后称为尖晶石型钛酸锂)作为主要成分,并且杂质相的含量较低。该尖晶石型钛酸锂可以用化学式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 来表示。

[0044] 更具体地,通过 Scherrer 等式根据 X 射线衍射峰的半值宽度而获得的锂-钛复合氧化物的微晶直径不大于 $6.9 \times 10^2 \text{ \AA}$ 。而且,该锂-钛复合氧化物包含金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 ,在将通过 X 射线衍射测量而确定的尖晶石型钛酸锂的主峰强度设置为 100 的基础上,金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 都具有不大于 7 的主峰强度。金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 中的任何一个的主峰强度都不大于 7 的情况包括金红石型 TiO_2 的主峰强度、锐钛型 TiO_2 的主峰强度和 Li_2TiO_3 的主峰强度中的一些主峰强度为零 (0) 的情况,并且还包括金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 中所有的主峰强度都为零的情况。在主峰强度低于检测极限时,认为主峰强度为零 (0)。

[0045] 尖晶石型钛酸锂的主峰值表示 X 射线衍射图中的晶格间距 d 是 $4.83 \text{ \AA}$ 时的峰值。而且,锐钛型 TiO_2 的主峰值、金红石型 TiO_2 的主峰值和 Li_2TiO_3 的主峰值分别表示晶格间距 d 为 $3.51 \text{ \AA}$ 、 $3.25 \text{ \AA}$ 和 $2.07 \text{ \AA}$ 时的峰值。

[0046] 本发明的该实施例中的锂-钛复合氧化物使得能够提高锂离子的扩散速度,并且能够提高离子导电性。而且,能够提高非水电解质电池的大电流特性。上述扩散速度包括

晶内扩散和晶界 (grain boundary) 扩散。可以理解,由根据本发明的实施例的锂-钛复合氧化物产生的效果是由于晶粒界面处的锂离子扩散速度要高于晶粒内部的锂离子扩散速度而产生的。

[0047] 最好锂-钛复合氧化物的微晶直径不大于 $5.3 \times 10^2 \text{ \AA}$ 。如果微晶直径不大于 $5.3 \times 10^2 \text{ \AA}$,则可以进一步提高离子导电性和大电流特性。微晶直径不大于 $4.4 \times 10^2 \text{ \AA}$ 更好。

[0048] 最好锂-钛复合氧化物的微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{ \AA}$ 。如果微晶直径不小于 $1.5 \times 10^2 \text{ \AA}$,则能够容易地形成杂质相(例如金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3) 含量较低的锂-钛复合氧化物。微晶直径不小于 $2.6 \times 10^2 \text{ \AA}$ 更好。

[0049] 最好金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 中的任何一个的主峰强度不大于 3, 不大于 1 更好。

[0050] 随着上述杂质相的量的减少,可以进一步提高锂离子的扩散速度。而且,随着上述杂质相的量的减少,可以提高离子导电性和大电流特性。

[0051] 最好锂-钛复合氧化物是平均粒子直径不小于 100nm 并且不大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子的形式。如果平均粒子直径不小于 100nm,则在非水电解质电池的工业制造中,可以容易地运用该锂-钛复合氧化物。而且,如果平均粒子直径不大于 $1 \mu\text{m}$,则粒子内部的锂离子的扩散可以平稳地进行。

[0052] 最好锂-钛复合氧化物具有不小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 且不大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。如果比表面积不小于 $5\text{m}^2/\text{g}$,则可以充分确保锂离子的吸收-释放位置。另一方面,如果比表面积不大于 $50\text{m}^2/\text{g}$,则可以在非水电解质电池的工业制造中容易地运用该锂-钛复合氧化物。

[0053] 锂-钛复合氧化物可以包含含量小于或等于 1000ppm 的 Nb、Pb、Fe、Ni、Si、Al、Zr 等等。

[0054] 下面将说明锂-钛复合氧化物的制造方法的例子。

[0055] 首先,制备用作锂源的锂盐,例如氢氧化锂、氧化锂或碳酸锂。还制备氢氧化钠作为钠源,以及氢氧化钾作为钾源。将规定量的锂源以及钠源和钾源中的至少一种溶解在纯水中,从而获得水溶液。下面将说明希望的钠源和钾源的添加量。

[0056] 在下一步中,在得到的溶液中加入氧化钛,使得锂和钛具有规定的原子比。例如,在合成具有尖晶石结构并且化学式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的锂-钛复合氧化物中,将氧化钛添加到溶液总从而使得 Li 和 Ti 的原子比为 4 : 5。

[0057] 在下一步中,在搅拌所述获得的溶液的同时使所述溶液干燥,从而获得烘烤前驱体 (precursor)。在这个步骤中采用的干燥方法包括例如喷雾干燥、造粒干燥、冷冻干燥及这些方法的组合。烘烤如此获得的烘烤前驱体,从而形成用于本发明的该实施例的锂-钛复合氧化物。在空气中进行烘烤就足够。还可以在氧气或者氩气中进行烘烤。

[0058] 在不低于 680°C 且不高于 1000°C 的温度下烘烤大约 1 小时到大约 24 小时就足够。最好,应当在不低于 720°C 且不高于 800°C 的温度下烘烤 5 到 10 小时。

[0059] 如果烘烤温度低于 680°C ,则氧化钛和锂化合物之间的反应将不充分,从而会增加杂质相(例如锐钛型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 和 Li_2TiO_3) 的量,因而导致电容减小。另一方面,如果烘烤温度高于 1000°C ,则会发生尖晶石型钛酸锂的烧结,从而导致微晶直径显著增大,

因而降低大电流特性。

[0060] 通过上述制造方法制造的锂-钛复合氧化物包含 Na 或 K。Na 和 K 都实现抑制尖晶石型钛酸锂的晶体生长的功能。因此,即使为了防止例如锐钛型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 这样的相仍未反应而在高温下进行烘烤时,也可以抑制尖晶石型钛酸锂的微晶的生长。因此,可以获得具有较小微晶直径并且杂质相含量较低的锂-钛复合氧化物。应该注意,因为该锂-钛复合氧化物包含一种由 Na 和 K 中的至少一种构成的成分 X,所以提高了晶体结构的稳定性,从而改进了非水电解质电池的充电-放电周期特性。而且,可以提高锂-钛复合氧化物的离子导电性。

[0061] 最好锂-钛复合氧化物包含的成分 X(即 (Na+K)) 的量在重量上不低于锂-钛复合氧化物的量的 0.10% 且不高 于 3.04%。如果锂-钛复合氧化物中包含的 (Na+K) 的量在重量上低于 0.10%,则难以获得足够的抑制晶体生长的效果。还难以获得足够的稳定晶体结构以及提高离子导电性的效果。另一方面,如果 (Na+K) 的量在重量上高于 3.04%,则包含 Na 和 K 的尖晶石型钛酸锂可能形成杂质相,从而降低非水电解质电池的电容。关于这一点应当注意,因为 Li 可以被成分 X 替代,而且成分 X 可以位于尖晶石型钛酸锂中 Li 的位置,所以会发生上述现象。

[0062] Na 和 K 中的每一种都可以位于尖晶石型钛酸锂中 Li 的位置。这可以通过将 X 射线衍射测量应用到锂-钛复合氧化物从而进行 Rietveld 分析来证实。为了进行 Rietveld 分析,可以使用例如 RIETAN(分析软件的商品名)。如果 Na 或 K 位于尖晶石型钛酸锂中 Li 的位置,则可以进一步提高晶体结构的稳定性,同时,可以抑制分离。

[0063] 最好锂-钛复合氧化物包含的 K 的量大于 Na 的量,因为 K 能更好的促进晶化,因此能够缩短烧结时间。

[0064] 另外,在制造过程中,可以使用包含前述量的 Na 和 K 的氧化钛作为原料,代替将氢氧化钠和 / 或氢氧化钾溶解在水中。

[0065] 例如,可以使用乙炔黑、碳黑、石墨等等作为负极导电剂,以用于提高集电性能以及抑制集电器和活性物质之间的接触电阻。

[0066] 例如,可以使用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVdF)、氟化橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等等作为粘结剂,以用于将负极活性物质结合到负极导电剂。

[0067] 关于负极活性物质、负极导电剂和粘结剂的混合比,最好负极活性物质的使用量在重量上不低于 70% 且不高 于 96%,负极导电剂的使用量在重量上不低于 2% 且不高 于 28%,而且粘结剂的使用量在重量上不低于 2% 且不高 于 28%。如果负极导电剂的混合量在重量上低于 2%,则负极层的集电性能会降低,从而可能降低非水电解质电池的大电流特性。而且,如果粘结剂的混合量在重量上低于 2%,则负极层和负极集电器之间的结合可能减弱,从而可能降低非水电解质电池的充电-放电周期特性。另一方面,为了提高非水电解质电池的容量,最好负极导电剂和粘结剂的混合量在重量上都不高于 28%。

[0068] 最好负极集电器由在比 1.0V 更惰性的电位范围内电化学稳定的铝箔形成,或者由包含象 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 或 Si 这样的元素的铝合金箔形成。

[0069] 例如,可以通过以下步骤来制备负极:用浆料涂覆负极集电器,然后干燥涂覆的浆料从而在负极集电器上形成负极层,然后对其上形成有负极层的集电器加压,其中,通过在溶剂中悬浮负极活性物质、负极导电剂和粘结剂而制成所述浆料。或者,还可以将负极活性

物质、负极导电剂和粘结剂的混合物形成为颗粒 (pellet), 以用于形成负极层。

[0070] (2) 非水电解质

[0071] 非水电解质包括通过在有机溶剂中溶解电解质而制备的液体非水电解质, 以及通过使用包含液体非水电解质和聚合物材料的复合材料而制备的凝胶状非水电解质。

[0072] 可以通过以不低于 0.5mol/L 且不高于 2.5mol/L 的浓度在有机溶剂中溶解电解质来制备液体非水电解质。

[0073] 所述电解质包括例如锂盐, 例如高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、三氟甲基磺酸锂 (LiCF_3SO_3)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 及它们的混合物。最好使用在高电位下不太可能被氧化的电解质。特别地, 最好使用 LiPF_6 作为电解质。

[0074] 有机溶剂包括例如: 环碳酸盐, 例如碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸亚乙烯酯; 链状碳酸盐, 例如碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (MEC); 环醚, 例如四氢呋喃 (THF)、2-甲基四氢呋喃 (2MeTHF) 和二恶茂烷 (DOX); 链状醚, 例如二甲氧基乙烷 (DME) 和二乙氧基乙烷 (DEE); 以及 γ -丁内酯 (GBL)、乙腈 (AN) 和环丁砜 (SL)。这些溶剂可以单独使用, 或者以混合溶剂的形式使用。

[0075] 所述聚合物材料包括例如聚偏氟乙稀 (PVdF)、聚丙烯腈 (PAN) 和聚环氧乙烷 (PEO)。

[0076] 最好使用通过混合选自碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和 γ -丁内酯 (GBL) 中的至少两种有机溶剂而制备的混合溶剂。而且, 最好使用包含 γ -丁内酯 (GBL) 的有机溶剂。

[0077] 应注意, 锂-钛复合氧化物使得可以在 1.5V (对比 Li/Li^+) 附近的电位区域内吸收-释放锂离子。但是, 在上述电位区域内, 非水电解质不容易通过还原反应 (reduction) 而分解, 而且不容易在锂-钛复合氧化物的表面上形成由非水电解质的还原产物构成的膜。因此, 如果在引入锂离子的状态下, 即在充电状态下储存非水电解质电池, 则引入锂-钛复合氧化物中的锂离子逐渐扩散到液体电解质中, 从而发生所谓的“自放电”。随着电池的储存环境的温度的上升, 自放电变得显著。

[0078] 如上所述, 本发明的该实施例中的锂-钛复合氧化物具有较小的微晶直径, 从而提高了单位重量的晶界面积。因此, 与传统材料相比, 在锂-钛复合氧化物中自放电有些显著。

[0079] 关于这一点应注意, 与链状碳酸盐或环碳酸盐相比, γ -丁内酯更易被还原。具体而言, 有机溶剂趋向于按照 γ -丁内酯 >>> 碳酸乙烯 > 碳酸丙烯 >> 碳酸二甲酯 > 碳酸甲乙酯 > 碳酸二乙酯 > 的顺序还原。另外, 溶剂之间的活性的差异程度用不等号 (>) 的数量表示。

[0080] 因此, 当液体电解质包含 γ -丁内酯时, 即使在锂-钛复合氧化物的可使用电位区域下, 也可以在锂-钛复合氧化物的表面上形成好的膜。因此, 可以抑制自放电, 从而改进在高温下的非水电解质电池的储存特性。对于上述混合溶剂也是如此。

[0081] 为了形成更好的保护膜, 最好所包含的 γ -丁内酯的量在体积上占有机溶剂的量不低于 40% 且不高 于 95%。

[0082] 还可以使用包含锂离子的离子液体、聚合物固体电解质和无机固体电解质作为非

水电解质。

[0083] 离子液体是指一种复合物,该复合物可以在室温(15℃到 25℃)下以液体物质的形式存在,并且包含有机阳离子和有机阴离子。上述离子液体包括例如:可以单独以液体物质的形式存在的离子液体,当与电解质混合时能转变为液体物质的离子液体,以及当溶解于有机溶剂时能转变为液体材料的离子液体。另外,在非水电解质中使用的离子液体可以具有不高于 25℃的熔点。而且,形成所述离子液体的有机阳离子可以具有季铵构架(skeleton)。

[0084] 通过将电解质溶解在聚合物物质中,然后使获得的溶液凝固来制备所述聚合物固体电解质。

[0085] 此外,无机固体电解质是指呈现离子导电性的固体物质。

[0086] (3) 正极

[0087] 正极包括正极集电器和正极层,该正极层形成在正极集电器的一个表面上或两个表面上并且包括正极活性物质、正极导电剂和粘结剂。

[0088] 正极活性物质包括例如氧化物和聚合物。

[0089] 所述氧化物包括例如:吸收 Li 的二氧化锰(MnO_2)、氧化铁、氧化铜、氧化镍、锂-锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2)、锂-镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、锂-钴复合氧化物(例如 Li_xCoO_2)、锂-镍-钴复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、锂-锰-钴复合氧化物($\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、尖晶石型锂-锰-镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、具有橄榄石结构的磷酸锂氧化物(例如 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 或 Li_xCoPO_4)、硫酸铁(例如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 和氧化钒(例如 V_2O_5)。

[0090] 聚合物包括例如:导电聚合物物质(例如聚苯胺或聚吡咯)和二硫化物系聚合物物质。还可以使用硫(S)、碳氟化合物等等作为正极活性物质。

[0091] 希望的正极活性物质包括例如:锂-锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、锂-镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、锂-钴复合氧化物(例如 Li_xCoO_2)、锂-镍-钴复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、尖晶石型锂-锰-镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、锂-锰-钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、锂-镍-钴-锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) 和磷酸铁锂(例如 Li_xFePO_4)。上面列举的正极活性物质使得可以获得较高的正极电压。另外,上面给出的化学式中的摩尔比 x、y 和 z 中的每一个最好都在 0 到 1 的范围内。

[0092] 还希望使用通过 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ 表示的化合物,其中摩尔比 a、b、c 和 d 为 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 和 $0.1 \leq d \leq 0.5$ 。另外, Li 和 Co 是上述化合物的可选成分。上面给出的结构式中的摩尔比 b、c 和 d 最好在以下范围内: $0.3 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.4$ 和 $0.3 \leq d \leq 0.4$ 。

[0093] 因为上面列举的正极活性物质呈现较高的离子导电性,所以当与本发明的该实施例中指定的负极活性物质相结合来使用该正极活性物质时,在正极活性物质内的锂离子的扩散不会提供速度确定步骤,从而使得能够进一步改进大电流特性。

[0094] 最好正极活性物质具有不小于 100nm 且不大于 $1\mu\text{m}$ 的原始粒子(primary particle)直径。如果原始粒子直径不小于 100nm,则可以在非水电解质电池的工业制造中容易地运用所述正极活性物质。另一方面,如果原始粒子直径不大于 $1\mu\text{m}$,则粒子内的锂离子的扩散可以稳定地进行。

[0095] 最好正极活性物质具有不小于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 且不大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。如果正极活性物质的比表面积不小于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$, 则可以充分确保锂离子的吸收-释放位置。另一方面, 如果正极活性物质的比表面积不大于 $10\text{m}^2/\text{g}$, 则可以在非水电解质电池的工业制造中容易地运用正极活性物质, 而且可以确保满意的非水电解质电池的充电-放电周期寿命。

[0096] 正极导电剂可以提高集电性能, 还可以抑制集电器和活性物质之间的接触电阻。正极导电剂包括例如含碳物质, 例如乙炔黑、碳黑、石墨。

[0097] 用于将正极活性物质结合到正极导电剂的粘结剂包括例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和氟化橡胶。

[0098] 关于正极活性物质、正极导电剂和粘结剂的混合比, 最好正极活性物质的混合量在重量上不低于 80% 且不高于 95%, 正极导电剂的混合量在重量上不低于 3% 且不高于 18%, 而且粘结剂的混合量在重量上不低于 2% 且不高于 17%。如果在重量上以不低于 3% 的量来混合正极导电剂, 则可以获得上述效果。另一方面, 如果正极导电剂的混合量在重量上不低于 18%, 则可以在高温下储存非水电解质电池时, 抑制正极导电剂的表面上的非水电解质的分解。而且, 当使用的粘结剂的量在重量上不低于 2% 时, 可以获得充足的电极强度。另一方面, 当粘结剂的混合量在重量上不低于 17% 时, 可以减少电极中的绝缘材料的混合量, 从而减小非水电解质电池的内部电阻。

[0099] 最好正极集电器由铝箔或包含选自 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 和 Si 中的至少一种元素的铝合金箔形成。

[0100] 可以通过以下步骤来制备正极: 用浆料涂覆正极集电器, 然后使涂覆的浆料干燥从而形成正极层, 然后对其上形成有正极层正极集电器加压, 其中, 例如通过在适当的溶剂中悬浮正极活性物质、正极导电剂和粘结剂来制备所述浆料。或者, 还可以将正极活性物质、正极导电剂和粘结剂的混合物形成颗粒, 以用于形成正极层。

[0101] (4) 隔板

[0102] 隔板包括例如含有聚乙烯、聚丙烯、纤维素和 / 或聚偏氟乙烯 (PVdF) 的多孔膜以及由合成树脂制成的无纺织物。特别地, 为了提高安全性, 最好使用由聚乙烯或聚丙烯制成的多孔膜, 因为这种特殊的多孔膜可以在规定的温度下熔化从而切断电流。

[0103] (5) 外壳

[0104] 外壳由例如厚度小于或等于 0.2mm 的层叠膜 (laminated film) 或者例如厚度小于或等于 0.5mm 的金属片形成。金属片的厚度最好小于或等于 0.2mm 。而且, 该外壳为平板形、角形、圆柱形、硬币形、纽扣形或片状, 或者是层叠型。外壳除了包括安装到便携式电子器件的小电池的外壳之外, 还包括例如安装到具有两个到四个轮子的机动车辆的大电池的外壳。

[0105] 层叠膜包括例如包含金属层和覆盖金属层的树脂层的多层膜。为了减小电池重量, 最好金属层由铝箔或者铝合金箔形成。另一方面, 用于加强金属层的树脂层由聚合物材料形成, 例如聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。可以通过热熔来结合重叠的层叠膜的周边以获得层叠膜外壳。

[0106] 最好金属外壳由铝或铝合金形成。而且, 最好铝合金是含有诸如锰、锌或硅这样的元素的合金。另一方面, 最好铝合金中包含的诸如铁、铜、镍和铬的这样的过渡金属的量不大于 100ppm。

[0107] (6) 负极端子

[0108] 负极端子由相对于锂离子金属在 1.0V 到 3.0V 的电位范围内呈现电稳定性和导电性的材料形成。具体而言,用于形成负极端子的材料包括例如铝或者含有 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 或 Si 的铝合金。为了减小相对于负极集电器的接触电阻,负极端子最好由与用于形成负极集电器的材料相同的材料形成。

[0109] (7) 正极端子

[0110] 正极端子由相对于锂离子金属在 3.0V 到 4.25V 的电位范围内呈现电稳定性和导电性的材料形成。具体而言,用于形成正极端子的材料包括例如铝或者含有 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 或 Si 的铝合金。为了减小相对于正极集电器的接触电阻,正极端子最好由与用于形成正极集电器的材料相同的材料形成。

[0111] 根据本发明的第一实施例的非水电解质电池的结构不限于图 1 和 2 所示结构。例如,可以如图 5 和 6 所示来构造根据本发明第一实施例的非水电解质电池。具体而言,图 5 是示意性地显示部分被除去的根据本发明第一实施例的另一种平板型非水电解质二次电池的结构的斜视图,图 6 是以放大的方式来显示图 5 所示的圆圈部分 B 的结构的横截面图。

[0112] 如图 5 所示,层叠型电极组 9 容纳在由层叠膜形成的外壳 8 中。如图 6 所示,层叠型电极组 9 包括正极 3 和负极 4,它们一个一个地层叠,在正极 3 和负极 4 之间插入隔板 5。多个正极 3 中的每一个包括正极集电器 3a 和正极层 3b,该正极层 3b 在正极集电器 3a 的两面形成并且包含正极活性物质。同样,多个负极 4 中的每一个包括负极集电器 4a 和负极层 4b,该负极层 4b 在负极集电器 4a 的两面形成并且包含负极活性物质。包含在每个负极 4 中的负极集电器 4a 的一端相对于正极 3 突出。相对于正极 3 突出的负极集电器 4a 电连接到带状负极端子 2。带状负极端子 2 的末端部分从外壳 8 伸到外部。而且,包含在正极 3 中的正极集电器 3a 的一端位于与负极集电器 4a 的突出端相对的一侧,并且相对于负极 4 突出,但是附图中没有显示该特殊结构。相对于负极 4 突出的正极集电器 3a 电连接到带状正极端子 1。带状正极端子 1 的末端部分位于负极端子 2 的相对侧,并且从外壳 8 伸到外部。

[0113] (第二实施例)

[0114] 根据本发明第二实施例的电池组包括作为单元电池的根据本发明第一实施例的非水电解质电池,而且多个单元电池包含在根据本发明第二实施例的电池组中。所述单元电池被串联或并联设置,从而形成电池模块。

[0115] 根据本发明第一实施例的单元电池适用于制备电池模块。而且,根据本发明第二实施例的电池组的充电-放电周期特性优良,如下所述。

[0116] 在锂-钛复合氧化物中,具有不规则晶体结构的相随着微晶直径减小而增加。因此,使充电-放电端子处的负极电位的变化小,并且因而使充电-放电端子处的电池电压的变化小,从而降低电池模块中电池电压的不一致性。因而根据本发明第二实施例的电池组可以容易地控制电池电压,从而可以提高充电-放电周期特性。由于各个电池之间容量的差异以及当串联连接的电池模块完全充电时该差异会变大,因而使得电池模块中的电池电压会不一致。

[0117] 下面将参考图 2 和 3 说明根据本发明第二实施例的电池组的例子。

[0118] 图 2 是以拆卸开的方式显示根据本发明第二实施例的电池组的结构的斜视图。

[0119] 如图 2 所示,一个一个地层叠多个板状单元电池 11,例如 8 个单元电池 11,从而形

成平行六面体状的层叠体 20, 该层叠体 20 形成电池模块。如上所述, 构造每个单元电池 11 以使得分别连接到正极和负极的正极端子 13 和负极端子 14 伸到外壳的外部。印刷电路板 12 设置在正极端子 13 和负极端子 14 可以向其突出的一侧。

[0120] 正极端子 13 通过正极侧的线路 15 电连接到正极侧的连接器 16。同样, 负极端子 14 通过负极侧的线路 17 电连接到负极侧的连接器 18。分别在正极侧和负极侧的连接器 16、18 连接到对应的安装到印刷线路板 12 的连接器。

[0121] 单元电池 11 的层叠体 20 通过胶带 19 固定。设置由橡胶或树脂形成的保护板 21 以盖住叠体 20 的除了正极端子 13 和负极端子 14 突出的一侧表面之外的三个侧表面。而且, 在层叠体 20 的侧面和印刷线路板 12 之间的间隙中设置由橡胶或树脂形成的保护块 22。

[0122] 层叠体 20 与保护板 21、保护块 22 以及印刷线路板 12 一起容纳在外罩容器 23 中。而且, 安装盖子 24 以封闭外罩容器 23 的上部开口。

[0123] 现在将详细说明根据本发明第二实施例的电池组的每个组成部分。

[0124] 如图 3 所示, 将热敏电阻 25、保护电路 26 和用于提供到外部装置的电流的端子 27 安装到印刷线路板 12。

[0125] 热敏电阻 25 用于检测单元电池 11 的温度。表示检测到的温度的信号被传送到保护电路 26。

[0126] 如图 3 所示, 保护电路 26 能够在规定条件下将在保护电路 26 和端子 27 之间延伸的线路 28a 和 28b 断路, 所述端子 27 用于向外部装置提供电流。上述规定条件包括例如热敏电阻 25 检测到的温度高于规定温度的情况, 以及例如检测到单元电池 11 的过充电、过放电和过电流的情况。当检测单个单元电池 11 时, 可以检测电池电压、正极电位或负极电位。另外, 当检测电极电位时, 将用作参考电极的锂电极插入单元电池 11。在图 3 的例子中, 保护电路 26 带有电池电压监控电路部分。每个单元电池 11 通过线路 29 连接到电池电压监控电路部分。根据该特殊结构, 每个单元电池 11 的电池电压可以由保护电路 26 检测。另外, 图 3 包括对单个单元电池 11 进行检测的情况。然而, 还可以对电池模块 20 进行检测。

[0127] 而且, 在图 3 所示的例子中, 检测在电池模块 20 中包含的所有单元电池 11 的电压。尽管最好应该检测电池模块 20 的所有单元电池 11 的电压, 但是仅仅检测某些单元电池 11 的电压就足够了。

[0128] 通过检测电池电压, 根据本发明第二实施例的电池组在控制正极电位或负极电位方面优良, 并且因而特别适用于保护电路检测电池电压的情况。

[0129] 可以使用热收缩带来代替胶带 19。在这种情况下, 保护板 21 设置在层叠体 20 的两侧, 而且在热收缩带卷绕保护板 21 之后, 热收缩带热收缩, 从而捆绑层叠体 20。

[0130] 另外, 图 2 显示单元电池 11 被串联连接。然而, 还可以并联连接单元电池 11, 从而提高电池组的容量。当然, 还可以串联和并联地连接组装的电池组。

[0131] 图 2 和 3 所示的电池组中使用的单元电池 11 由图 1 所示的平板型非水电解质电池形成。然而, 构成电池组的单元电池并不限于图 1 所示的非水电解质电池。例如, 还可以使用图 5 和 6 所示的平板型非水电解质电池来形成根据本发明第二实施例的电池组。

[0132] 可以根据电池组的使用来适当地改变电池组的结构。

[0133] 根据本发明第二实施例的电池组最好用于需要大电流特性和充电 - 放电周期特性的领域。具体而言, 最好在用于数码相机和车辆 (例如具有两个到四个轮子的混合动力

电动车、具有两个到四个轮子的电动车以及助力自行车) 的电源中使用根据本发明第二实施例的电池组。

[0134] 另外, 当非水电解质包含 γ -丁内酯 (GBL) 或者混合溶剂时, 其中, 所述混合溶剂含有至少两种选自碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和 γ -丁内酯 (GBL) 的有机溶剂, 电池组最好用于需要高温特性的领域, 即, 用于安装到车辆的电池组。

[0135] 下面将参考本发明的例子说明本发明。显然, 只要不超出本发明的主题, 本发明的技术范围并不局限于以下的例子。

[0136] < 快速充电测试 >

[0137] (例 1)

[0138] < 正极的制备 >

[0139] 在第一步中, 通过将在重量上占 90% 的用作正极活性物质的锂-钴复合氧化物 (LiCoO_2)、占 5% 的用作导电剂的乙炔黑和占 5% 的用作粘结剂的聚偏氟乙稀 (PVdF) 添加到 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 制备浆料, 接着用制备的浆料涂覆 $15\ \mu\text{m}$ 厚的铝箔的两个表面, 然后进行干燥, 接着对涂覆了浆料的集电器加压, 从而获得电极密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极。

[0140] < 锂-钛复合氧化物的制备 >

[0141] 在第一步中, 将锐钛型氧化钛放入通过在纯水中溶解氢氧化锂、 0.0112g 氢氧化钠和 0.1336g 氢氧化钾而制备的溶液, 然后搅拌和干燥反应系统。进一步, 在 780°C 的空气中烘烤干燥的反应系统 10 小时, 从而获得一种锂-钛复合氧化物, 其具有尖晶石结构, 化学式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 并且包含重量占 0.03% 的 Na 和占 0.42% 的 K。如此获得的锂-钛复合氧化物的微晶直径是 **$582\ \text{\AA}$** 。

[0142] < 微晶直径和主峰强度比的测量 >

[0143] 在第一步中, 通过利用 XRD (Mac Science 公司制造的, 型号为 M18XHF²²-SRA) 获得锂-钛复合氧化物的使用 Cu-k α 的 X 射线衍射图。图 4 示出本例子中锂-钛复合氧化物的 X 射线衍射图。另外, 在随后的分析中使用除去了背景和 K α_2 线的 X 射线衍射图。

[0144] 通过计算 18° 衍射角 (2θ) 的 (111) 晶面的 X 射线衍射峰的半值宽度由下面给出的等式 (Scherrer 等式) 来获得微晶直径。另外, 为了计算衍射峰的半值宽度, 必须校正由衍射装置的光学系统的变化而改变的线宽度。标准硅粉用于这种校正。

[0145] $D_{hkl} = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \dots (1)$

[0146] 其中 D_{hkl} 表示微晶直径($\text{\AA}$), λ 表示用于测量的 X 射线的波长($\text{\AA}$), β 表示衍射角的加宽, θ 表示衍射角的布拉格角 (Bragg angle); K 表示常数 (0.9)。

[0147] 在将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主峰的峰强度设置为 100 的基础上, 根据 X 射线衍射图分别计算锐钛型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 的主峰的强度比。另外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主峰是在 **$4.83\ \text{\AA}$ ($2\theta: 18^\circ$)** 处的峰。锐钛型 TiO_2 的主峰是在 **$3.51\ \text{\AA}$ ($2\theta: 25^\circ$)** 处的峰。金红石型 TiO_2 的主峰是在 **$3.25\ \text{\AA}$ ($2\theta: 27^\circ$)** 处的峰。 Li_2TiO_3 的主峰是在 **$2.07\ \text{\AA}$ ($2\theta: 43^\circ$)** 处的峰。

[0148] < 负极的制造 >

[0149] 通过将重量占 90% 的所获得的用作负极活性物质的锂-钛复合氧化物, 占 5% 的在 1200°C 烘烤的用作负极导电剂的焦碳 (0.3465nm 的层间距 d_{002} 以及 $3\ \mu\text{m}$ 的平均粒子直径), 以及占 5% 的用作粘结剂的聚偏氟乙稀 (PVdF) 添加到 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 来制备

浆料,接着用得到的浆料涂覆 $15\mu\text{m}$ 厚的、用作负极集电器的铝箔的两个表面,然后进行干燥,然后对其上形成有干燥的浆料层的铝箔加压,以获得电极密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的负极。

[0150] 另外,所述锂-钛复合氧化物粉末的平均粒子直径为 $0.82\mu\text{m}$ 。如下测量该锂-钛复合氧化物粉末的平均粒子直径。

[0151] 具体而言,将大约 0.1g 样品、表面活性剂和 1 到 2mL 蒸馏水放入烧杯,充分搅拌蒸馏水,然后将该搅拌的系统倒入搅拌水容器中。在这种情况下,利用 Shimadzu 公司制造的激光衍射颗粒尺寸分析仪 SALD-300,每 2 秒测量一次光强度分布,总共测量 64 次,从而分析颗粒尺寸分布数据。

[0152] < 电极组的制造 >

[0153] 通过将正极、由 $25\mu\text{m}$ 厚的多孔聚乙烯膜形成的隔板、负极和另一个隔板按照上述顺序一个一个地层叠,从而制备层叠结构,然后螺旋地卷绕如此制备的层叠结构。在 90°C 下对该卷绕的层叠结构加压,从而获得 30mm 宽和 3.0mm 厚的平板电极组。将如此制备的电极组装在由层叠膜形成的包(pack)中,该层叠膜的厚度为 0.1mm ,并且包括 $40\mu\text{m}$ 厚的铝箔和在该铝箔的每个表面上形成的聚丙烯层。在 80°C 下对装在所述包中的电极组进行真空干燥 24 小时。

[0154] < 液体非水电解质的制备 >

[0155] 通过将用作电解质的 LiBF_4 溶解在一种混合溶剂中来制备液体非水电解质,所述混合溶剂是通过将碳酸乙烯酯(EC)和 γ -丁内酯(GBL)按 $1:2$ 的体积比混合而制得的。所述电解质以 1.5mol/L 的量溶解在所述混合溶剂中。

[0156] 在将液体非水电解质倒入其中装有电极组的层叠膜包之后,通过热密封来完全封闭该包,从而制造出如图 1 所示构造的 35mm 宽、 3.2mm 厚和 65mm 高的非水电解质二次电池。

[0157] (例 2 到 14 和比较例 1)

[0158] 除了按照表 1 所示设定 Na 和 K 的添加量,以及使用具有表 1 所示的微晶直径的锂-钛复合氧化物以外,像例 1 一样制造非水电解质二次电池。

[0159] (例 15 到 19)

[0160] 除了按照表 1 所示设定烘烤温度,以及使用具有表 1 所示的微晶直径的锂-钛复合氧化物以外,像例 1 一样制造非水电解质二次电池。

[0161] (比较例 2 到 8)

[0162] 除了按照表 1 所示设定烘烤温度,以及使用具有表 1 所示的微晶直径的锂-钛复合氧化物以外,像例 1 一样制造非水电解质二次电池。

[0163] (例 20 到 25)

[0164] 除了使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 作为正极活性物质以外,像例 1 和例 15 到 19 一样制造非水电解质二次电池。

[0165] 对于例 1 到 25 中的每一个例子和比较例 1 到 8 中的每一个例子,评测非水电解质电池的快速充电性能。具体而言,在 1C 的电流下放电达到 1.5V 的额定放电电压的电池在 2.8V 的恒定电压下充电 3 小时。所获得的充电容量被作为标准充电容量。表 1 和 2 显示充电标准充电容量的 80% 所需的 80% 充电时间(秒)。

[0166] 而且,通过半电池测试(half cell test)来测量负极的电容,其中,将锂金属用作反电极(counter electrode)。具体而言,在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流值下,锂离子被吸收(充电)

到负极中,以达到与用于形成反电极的锂金属成 1V(Li/Li⁺),然后在 0.1mA/cm² 的电流值下释放锂离子(放电),以达到与反电极成 2V(Li/Li⁺)。将该步骤中的放电容量转换成负极活性物质的单位重量的容量。该转换值也在表 1 和 2 中显示作为负极容量。

[0167]

表 1

	烘烤温度 (°C)	Na含量 (重量%)	K含量 (重量%)	(Na+K) 的含量 (重量%)	微晶直径 (Å)	主峰强度比			80% 充电时间 (秒)	负极容量 (mAh/g)
						锐钛型 TiO ₂	金红石型 TiO ₂	Li ₂ TiO ₃		
例1	780	0.032	0.423	0.455	582	<1	<1	<1	109	167
例2	780	0.022	0.074	0.096	694	<1	<1	<1	124	165
例3	780	0.028	0.074	0.102	688	<1	<1	<1	121	164
例4	780	0.029	0.084	0.113	671	<1	<1	<1	120	165
例5	780	0.040	0.087	0.127	601	<1	<1	<1	120	165
例6	780	0.033	0.215	0.248	592	<1	<1	<1	117	165
例7	780	-	0.453	0.453	590	<1	<1	<1	112	166
例8	780	0.080	0.696	0.776	578	<1	<1	<1	113	167
例9	780	0.254	0.773	1.027	565	<1	<1	<1	106	167
例10	780	0.780	1.146	1.926	551	<1	<1	<1	101	166
例11	780	1.254	1.052	2.306	545	<1	<1	<1	98	165
例12	780	2.331	-	2.331	530	<1	<1	<1	92	166
例13	780	0.893	1.920	2.813	529	<1	<1	<1	91	164
例14	780	1.021	2.023	3.044	527	<1	<1	<1	91	160
例15	760	0.032	0.423	0.455	442	<1	2	2	88	167
例16	740	0.032	0.423	0.455	313	<1	2	2	64	167
例17	720	0.032	0.423	0.455	261	<1	3	3	61	166
例18	710	0.032	0.423	0.455	203	<1	5	3	64	164
例19	700	0.032	0.423	0.455	151	<1	7	3	69	163
比较例 1	780	0.012	0.028	0.040	1207	<1	<1	<1	1080	158
比较例 2	760	0.012	0.028	0.040	1041	<1	2	2	892	158
比较例 3	740	0.012	0.028	0.040	984	<1	4	4	471	157
比较例 4	720	0.012	0.028	0.040	780	<1	5	6	333	156
比较例 5	700	0.012	0.028	0.040	761	3	3	3	341	154
比较例 6	680	0.012	0.028	0.040	692	10	5	3	343	149
比较例 7	600	0.012	0.028	0.040	435	20	7	4	353	109
比较例 8	500	0.012	0.028	0.040	332	33	8	4	373	78

[0168] 以下描述基于通过将适当的有效数字应用到表 1 和 2 中所示的数值而获得的值。

[0169] 例 1 到 19 的 80% 充电时间比比较例 1 到 8 的更短。实验数据清楚地证明根据本发明实施例的非水电解质电池的快速充电性能,即大电流特性是极优良的。

[0170] 例 12 到 19 的 80% 充电时间比例 1 到 11 的更短。实验数据清楚地证明,如果锂-钛复合氧化物的微晶直径不大于 $5.3 \times 10^2 \text{ \AA}$,则非水电解质电池的快速充电性能,即大电流特性更加优良。

[0171] 例 15 到 19 的 80% 充电时间比例 1 到 14 的更短。实验数据清楚地证明,如果锂-钛复合氧化物的微晶直径不大于 $4.4 \times 10^2 \text{ \AA}$,则非水电解质电池的快速充电性能,即大电流特性更加优良。

[0172] 例 17 的 80% 充电时间比例 18 到 19 的更短。实验数据清楚地证明,如果金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 中每一个的主峰强度不大于 3,则非水电解质电池的快速充电性能,即大电流特性更加优良。

[0173] 此外,例 1 到 19 的微晶直径比较例 1 更小。实验数据清楚地证明,如果 (Na+K) 的重量与锂-钛复合氧化物的重量的比例不低于 0.10% 且不高于 3.04%,则可以容易地烘烤微晶直径不大于 $6.9 \times 10^2 \text{ \AA}$ 且杂质相的量较小的锂-钛复合氧化物。

[0174]

表2

	烘烤温度 (°C)	Na含量 (重量%)	K含量 (重量%)	(Na+K) 的含量 (重量%)	微晶直径 (Å)	主峰强度比			80% 充电时间 (秒)	负极容量 (mAh/g)
						锐钛型 TiO ₂	金红石型 TiO ₂	Li ₂ TiO ₃		
例 20	780	0.032	0.423	0.455	582	<1	<1	<1	87	167
例 21	760	0.032	0.423	0.455	442	<1	2	2	54	167
例 22	740	0.032	0.423	0.455	313	<1	2	2	51	167
例 23	720	0.032	0.423	0.455	261	<1	3	3	48	166
例 24	710	0.032	0.423	0.455	203	<1	5	3	51	164
例 25	700	0.032	0.423	0.455	151	<1	7	3	55	163

[0175] 例 20 的 80 % 充电时间比例 1 的更短。实验数据清楚地证明,当使用由 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (其中 $0 \leq a \leq 1.1, 0.1 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.9$ 并且 $0.1 \leq d \leq 0.5$) 表示

的化合物作为正极活性物质时,非水电解质电池的快速充电性能,即大电流特性更加优良。

[0176] 从与例 15 到 19 的比较可以看出,例 21 到 25 也是如此。

[0177] < 高温储存测试 >

[0178] (例 26 到 29)

[0179] 除了液体电解质的溶剂具有表 3 所示的成分以外,象例 1 一样制造非水电解质二次电池。

[0180] 例 1 和例 26 到 29 中的非水电解质二次电池在完全充电状态下储存在保持在 45℃ 的恒温容器中,即,储存在 Hitachi 有限公司制造的、型号为 No. EC-45MTP 的恒温容器中,从而在储存一个月之后测量剩余的容量。表 3 显示非水电解质二次电池的剩余容量与在储存之前的放电容量之比。

[0181] 表 3

[0182]

	第一溶剂/A	第二溶剂/B	溶剂比 (A:B)	剩余容量/放电容量 (%)
例 1	EC	GBL	1:2	97
例 26	EC	PC	1:2	80
例 27	EC	DMC	1:2	74
例 28	EC	MEC	1:2	72
例 29	EC	DEC	1:2	70

[0183] 例 1 和 26 的剩余容量都比例 27 到 29 中的任何一个大。实验数据清楚地证明,在使用包含至少两种选自碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和 γ -丁内酯 (GBL) 中的有机溶剂的混合溶剂的情况下,可以改进非水电解质二次电池的高温储存特性。

[0184] 例 1 的剩余容量比例 26 到 29 中的任何一个的剩余容量更大。实验数据清楚地证明,在使用包含 γ -丁内酯 (GBL) 的溶剂的情况下,可以进一步改进非水电解质二次电池的高温储存特性。

[0185] (例 30 到 33)

[0186] 除了液体电解质的溶剂具有表 4 所示的成分以外,象在例 1 中一样制造非水电解质二次电池。另外,表 4 所示的溶剂比表示溶剂的体积比。表 4 中所示的缩写 EC 表示碳酸乙烯酯,GBL 表示 γ -丁内酯,PC 表示碳酸丙烯酯,VC 表示碳酸亚乙烯酯。

[0187] 将例 1、例 26 和例 30 到 33 中的非水电解质二次电池在完全充电状态下储存在保持在 60℃ 的恒温容器中,即储存在 Hitachi 有限公司制造的、型号为 No. EC-45MTP 的恒温容器中,从而在储存一个月之后测量剩余的容量。表 4 显示非水电解质二次电池的剩余容量与在储存之前的放电容量之比。

[0188]

表4

	第一溶剂 /A	第二溶剂 /B	第三溶剂 /C	第四溶剂 /D	溶剂比率 (A:B:C:D)	剩余容量/放电容量 (%)
例 1	EC	GBL	-	-	1:2	87
例 26	EC	PC	-	-	1:2	70
例 30	EC	GBL	PC	-	2:3:1	92
例 31	EC	GBL	PC	-	1:1:1	90
例 32	EC	GBL	VC	-	1:2:0.05	92
例 33	EC	GBL	PC	VC	2:3:1:0.05	94

[0189] 如前面给出的表 3 所示,在使用至少两种选自 PC、EC 和 GBL 中的溶剂的例 1 和 26 中,可以改进非水电解质二次电池在大约 45℃ 的温度下的高温储存特性。但是,根据表 4 可

可以看出,对于在 60℃ 的更高温度下的非水电解质二次电池的储存特性,使用至少三种选自 PC、EC、GBL 和 VC 中的溶剂的例 30 到 33 的二次电池比例 1 和 26 的二次电池更优良。实验数据清楚地证明,为了获得足够的高温储存特性,最好使用至少三种选自 PC、EC、GBL 和 VC 中的溶剂。

[0190] (第三实施例)

[0191] 本发明的第三实施例是针对装备有根据本发明第二实施例的电池组的车辆。例如,上述车辆包括具有 2 到 4 个轮子的混合动力电动车,具有 2 到 4 个轮子的电动车以及助力自行车。

[0192] 图 7 到 12 显示各种混合动力车,其中将内燃机和电池组驱动的马达作为驱动电源进行组合使用。为了驱动车辆,需要根据车辆的运转条件呈现宽范围的转速和扭矩的电源。因为呈现理想能效的转矩和转速局限于内燃机内,所以在除了有限的转矩和转速之外的驱动条件下,能效降低。因为混合动力车辆包括内燃机和电动机,所以可以提高车辆的能效。具体而言,内燃机在最优条件下工作,从而产生电能,轮子被电动机驱动,或者内燃机和电动机同时工作,从而提高车辆的能效。而且,通过将减速阶段的车辆的动能恢复为电能,与仅仅由内燃机驱动的车辆相比,可以显著增加单位燃料的运行距离。

[0193] 根据内燃机和电动机的组合,混合动力车大致可以分为三种类型。

[0194] 图 7 显示通常称为串联混合动力车的混合车辆 50。内燃机 51 的动力通过发电机 52 一次直接转变为电能,这样转变成的电能通过反用换流器 (inverter) 53 储存到电池组 54 中。根据本发明第二实施例的电池组被用作电池组 54。储存在电池组 54 中的电能通过反用换流器 53 提供给电动机 (motor) 55,结果轮子 56 被电动机 55 驱动。也就是说,图 7 所示的混合动力车辆 50 代表一种其中发电机被结合在电动车辆中的系统。内燃机可以在高效的条件下工作,而且内燃机的动能可以被恢复为电能。另一方面,轮子仅仅由电动机驱动,因此混合动力车辆 50 需要高输出功率的电动机。还需要使用具有相对较大容量的电池组。希望电池组的额定容量在 5 到 50Ah 的范围内,最好在 10 到 20Ah 的范围内。另外,上述额定容量表示当电池组以 0.2C 的速度放电时的容量。

[0195] 图 8 显示称为并联混合动力车的混合动力车 57 的结构。图 8 中显示的参考数字 58 表示还作为发电机的电动机。主要由内燃机 51 驱动轮子 56。内燃机 51 的动能在一些情况下由发电机 58 转变为电能,而且电池组 54 被发电机 58 产生的电能充电。在负载增加的启动阶段或者加速阶段,电动机 58 补充驱动力。图 8 所示的混合动力车表示以普通车辆为基础的系统。在该系统中,内燃机 51 的负载的波动被抑制,从而提高效率,而且还获得再生的能量。因为轮子 56 主要由内燃机 51 驱动,所以可以根据所需的助力比例来任意地决定电动机 58 的输出功率。即使在使用相对较小的电动机 58 和相对较小的电池组 54 的情况下,也可以构成该系统。可以将电池组的额定容量设置为在 1 到 20Ah 的范围内,最好在 5 到 10Ah 的范围内。

[0196] 图 9 显示称为串联-并联混合动力车的混合动力车 59 的结构,其组合地使用串联型系统和并联型系统。混合动力车 59 中包括的功率分配装置 60 将内燃机 51 的输出功率分配成用于发电的能量和用于轮子驱动的能量。串联-并联混合动力车 59 使得能够比并联混合动力车更精确地控制内燃机的负载,从而提高能效。

[0197] 最好电池组的额定容量在 1 到 20Ah 的范围内,在 5 到 10Ah 的范围内更好。

[0198] 根据本发明实施例的电池组适用于在串联 - 并联混合动力车中使用。

[0199] 电池组 54 最好通常设置在电池组 54 不容易受外部气温变化影响并且不容易受到碰撞事故影响的位置。例如,在图 10 所示的轿车型车辆中,电池组 54 可以设置在后座 61 后面的车厢内。电池组 54 还可以设置在后座 61 下面或后面。在电池重量大时,最好将电池组 54 设置在座位下面或者地板下面,从而降低车辆的重心。

[0200] 电动车辆 (EV) 由电池组中储存的能量来驱动,所述电池组被车辆外部提供的电能充电。因此,电动车辆可以利用例如通过另一个发电装置高效产生的电能。而且,由于在车辆的减速阶段,车辆的动能可以恢复为电能,所以可以提高车辆的驱动期间的能效。还应该注意,电动车辆完全不释放例如二氧化碳气体这样的废气,因此完全不用担心空气污染的问题。另一方面,由于驱动车辆所需的所有能量由电动机产生,所以必须使用高输出功率的电动机。通常,必须通过一次充电在电池组中储存一次驱动所需的所有能量。因此必须使用具有非常大容量的电池。最好电池组的额定容量在 100 到 500Ah 的范围内,在 200 到 400Ah 的范围内更好。

[0201] 电池组的重量在车辆的重量中占较大的比例。因此,电池组最好设置在不明显偏离车辆重心的较低的位置。例如,电池组最好设置在车辆的地板下。为了使电池组可以在短时间内充足一次驱动所需的大量电能,必须使用大容量充电器和充电电缆。因此,最好电动车辆装有连接充电器和充电电缆的充电连接器。利用电接触的连接器的连接可以被用作充电连接器。还可以使用利用电感耦合的非接触式充电连接器。

[0202] 图 11 显示了混合动力摩托车的结构的例子。可以构造呈现高能效并且象混合动力车一样装配有内燃机 64、电动机 65 和电池组 54 的混合动力摩托车。内燃机 64 主要驱动轮子 66。在某些情况下,利用内燃机 64 产生的一部分动能来对电池组 54 充电。在摩托车负载增加的启动阶段或加速阶段,由电动机 65 补充摩托车的驱动力。因为轮子 66 主要由内燃机 64 驱动,所以可以根据所需的补充比例随意地确定电动机 65 的输出功率。相对小的电动机 65 和电池组 54 可以用于构造该系统。电池组的额定容量最好在 1 到 20Ah 的范围内,在 3 到 10Ah 的范围内更好。

[0203] 图 12 显示电动摩托车 67 的结构例子。电动摩托车 67 由电池组 54 中储存的能量来驱动,电池组 54 是由外部提供的电能充电的。由于驱动摩托车 67 所需的所有驱动力都由电动机 65 产生,所以必须使用高输出功率的电动机 65。而且,由于电池组必须通过一次充电以储存一次驱动所需的所有能量,因此必须使用具有相对较大容量的电池。最好电池组的额定容量在 10 到 50Ah 的范围内,在 15 到 30Ah 的范围内更好。

[0204] 本领域技术人员能够容易地意识到另外的优点和变形。因此,本发明在更宽的方面并不局限于这里显示和说明的特定细节和典型实施例。因此,在不脱离由附加的权利要求及其等价内容所限定的一般发明概念的精神和范围的情况下,可以进行各种变形。

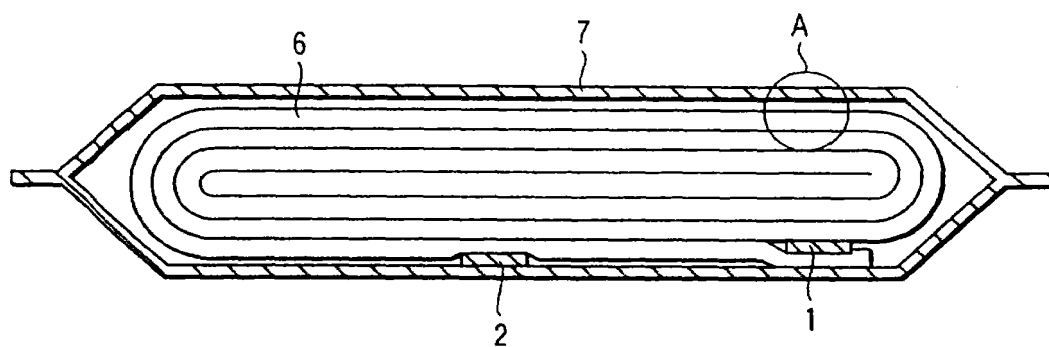


图 1A

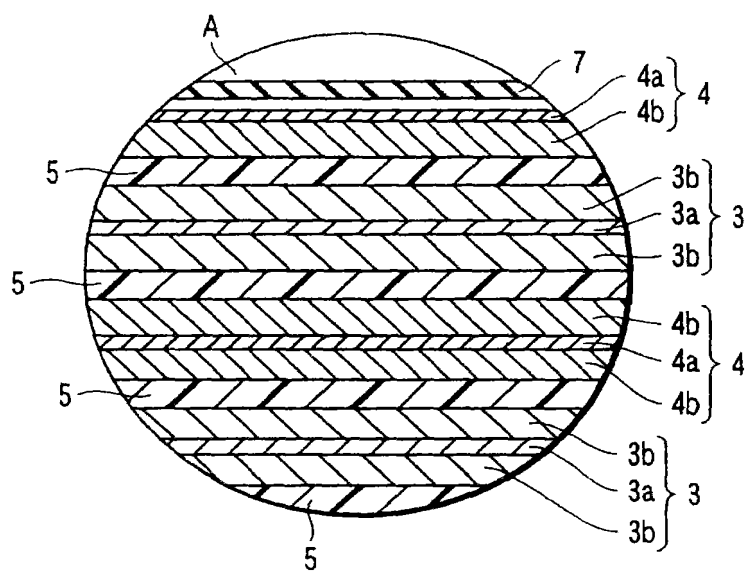


图 1B

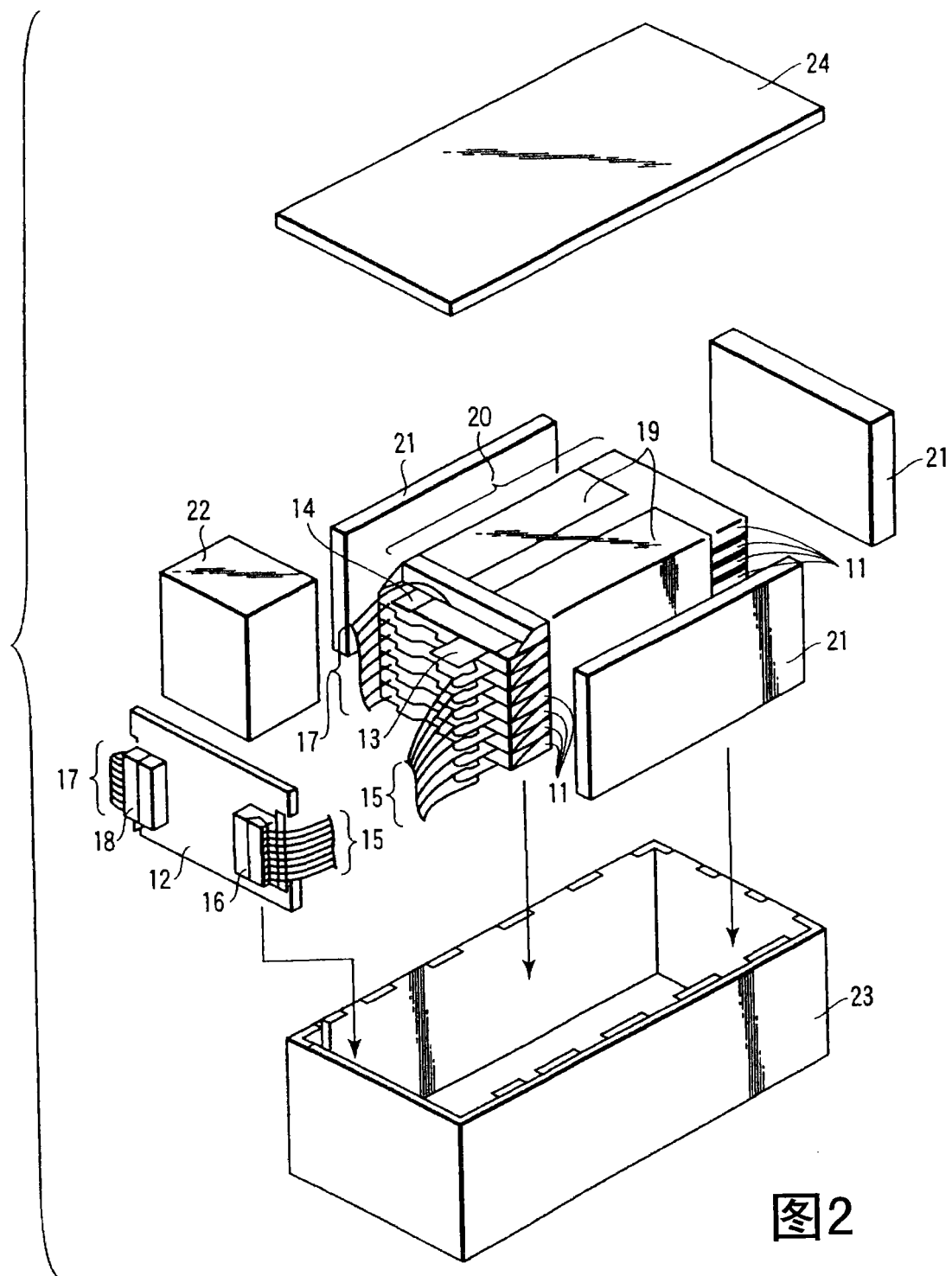


图2

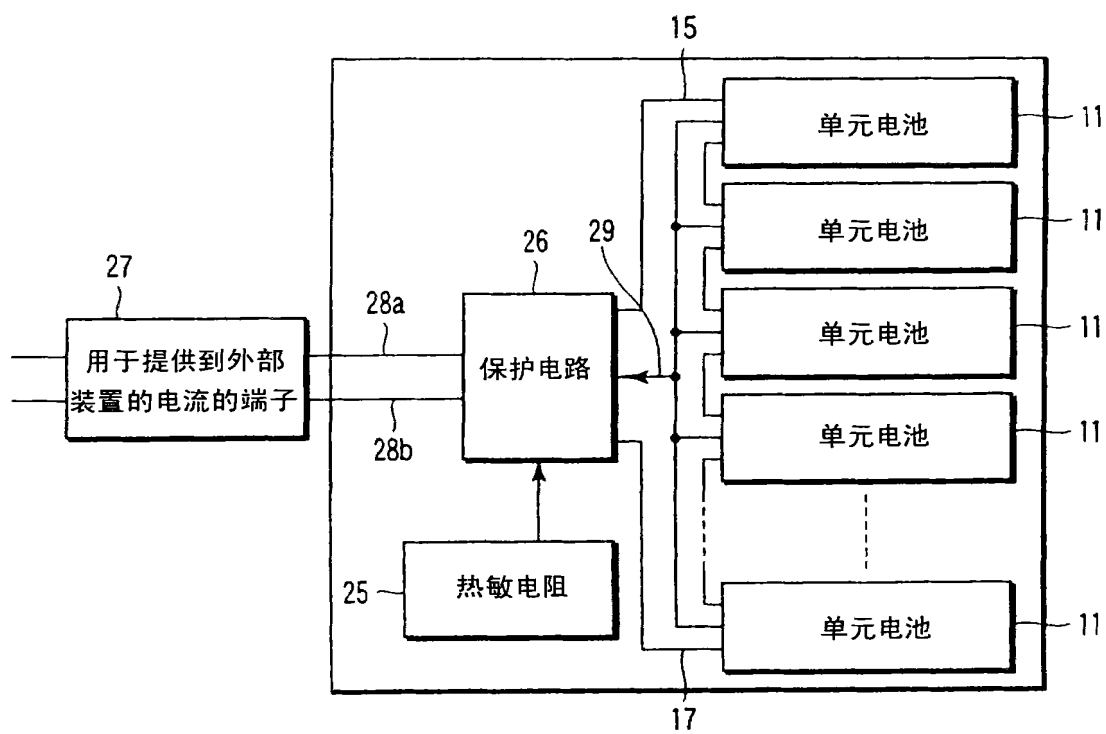


图 3

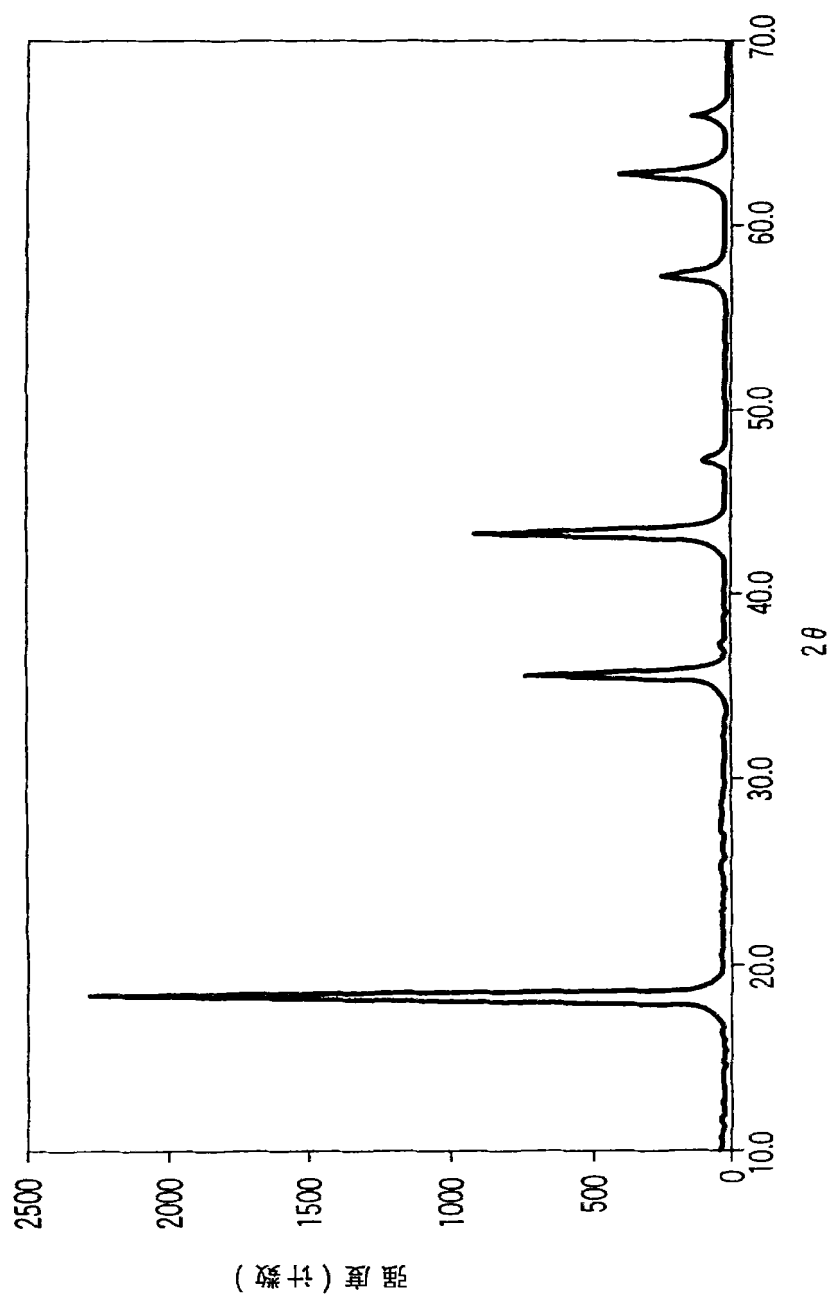


图4

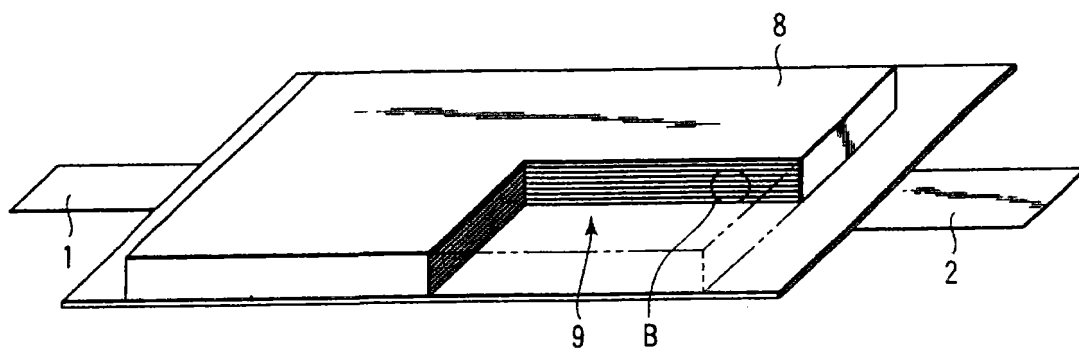


图 5

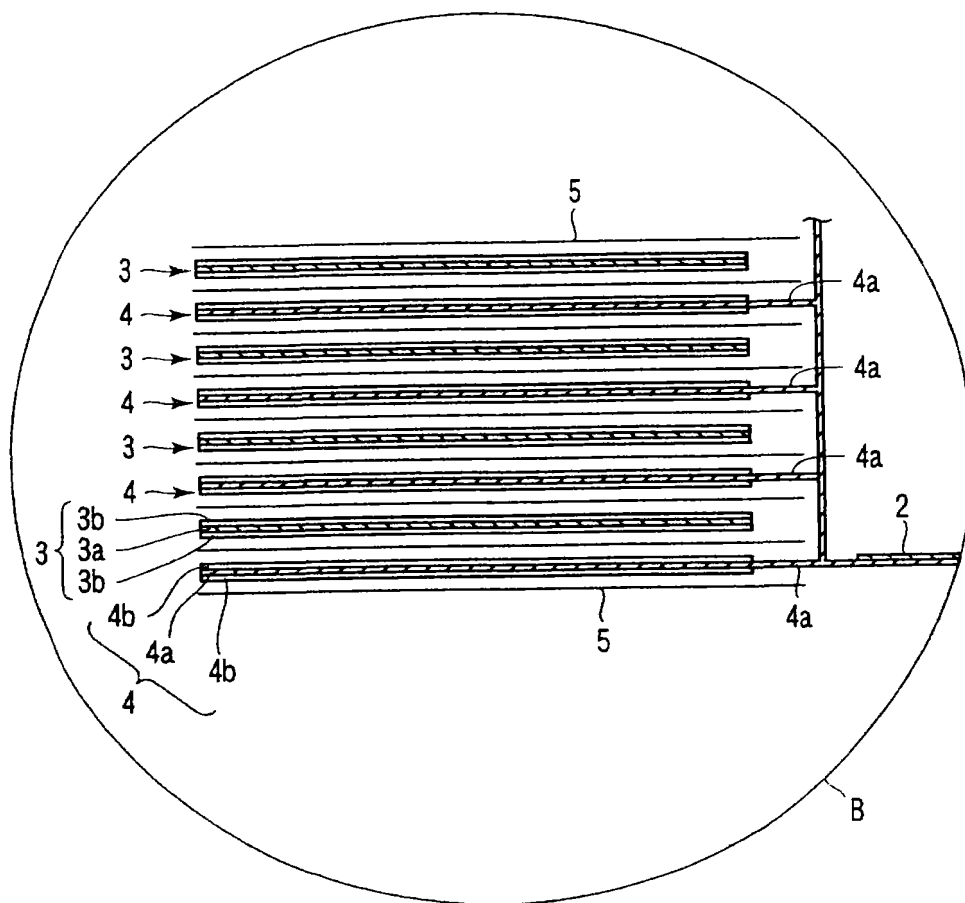


图 6

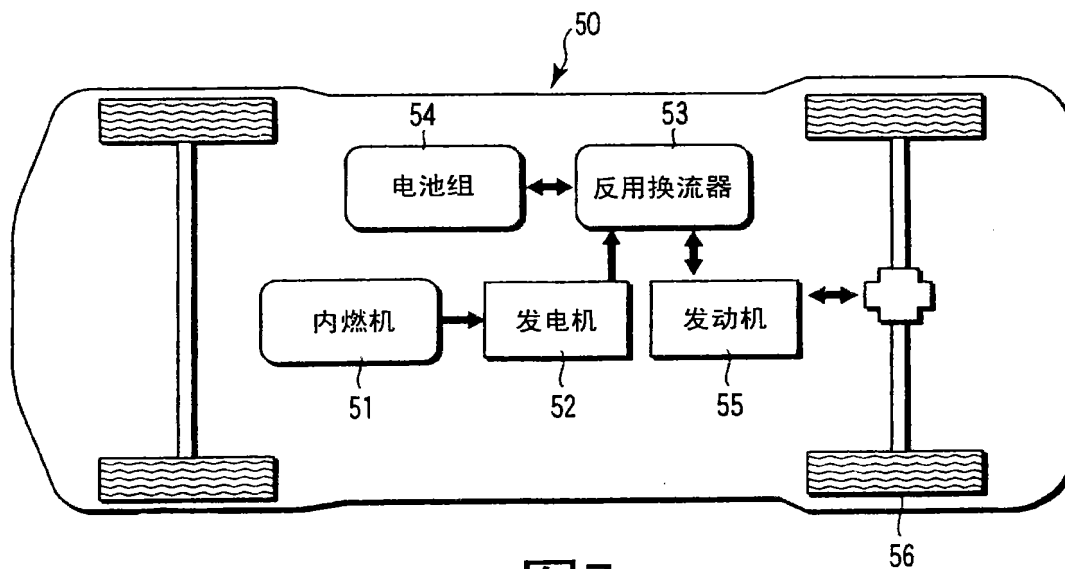


图7

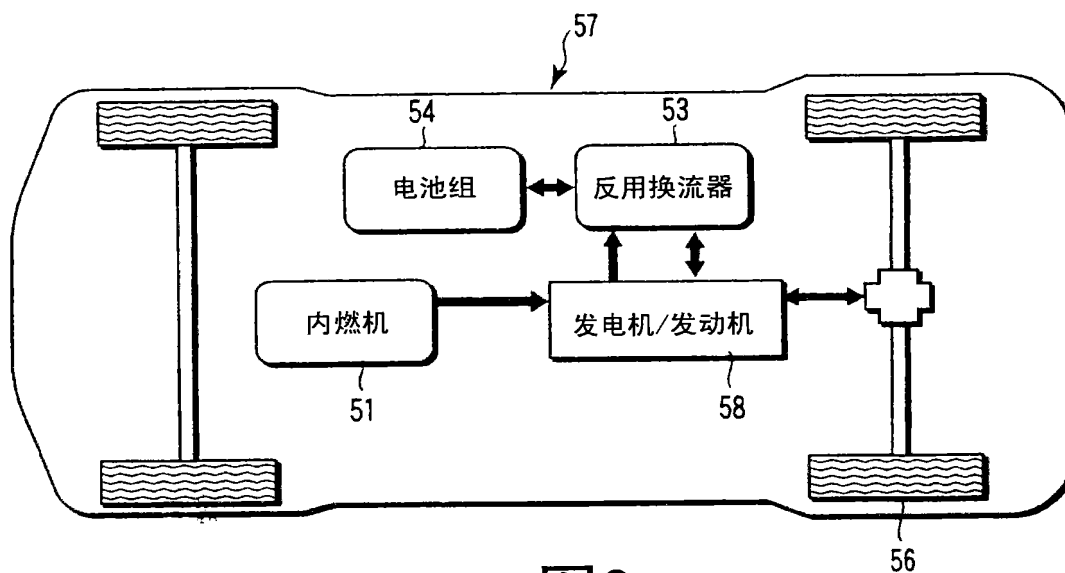


图8

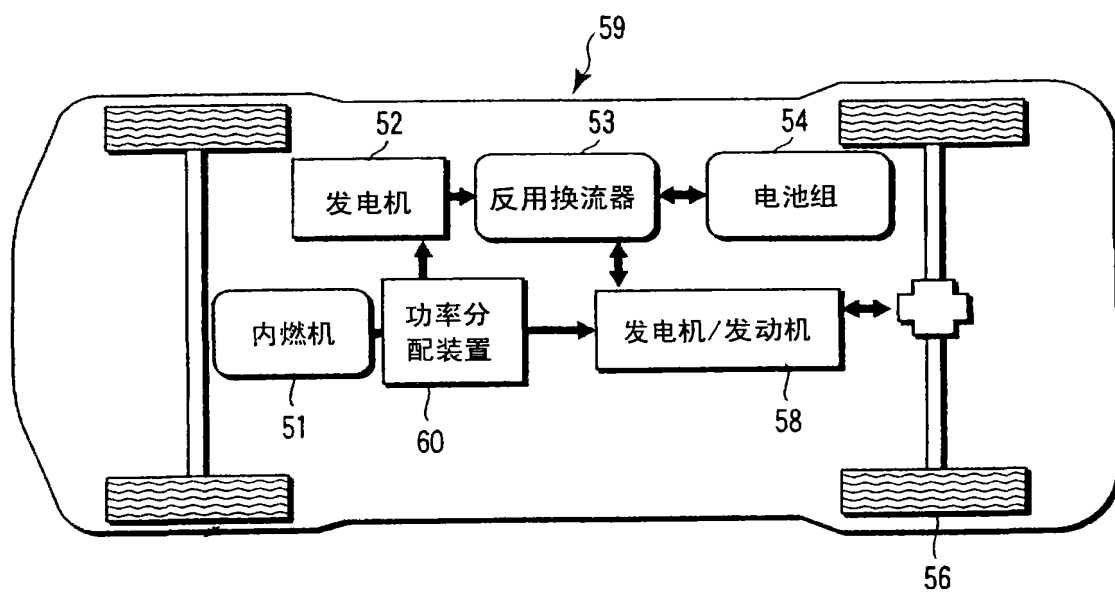


图 9

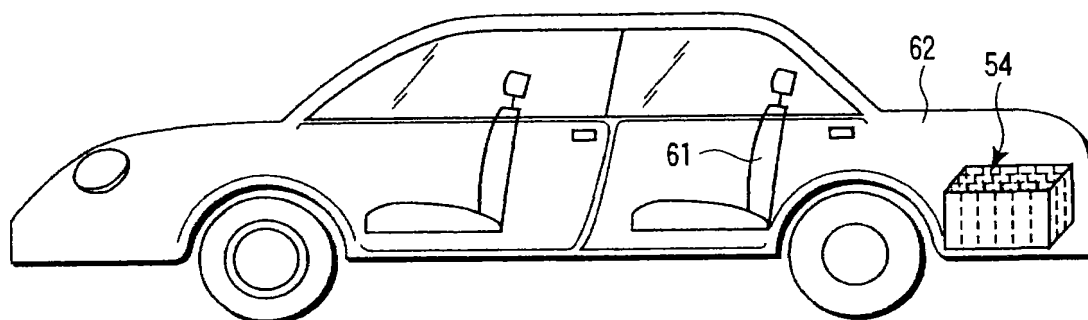


图 10

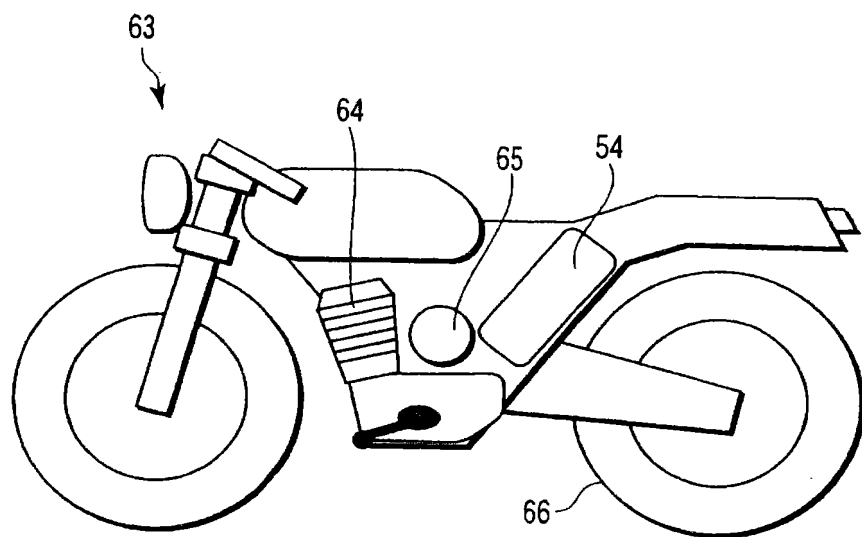


图 11

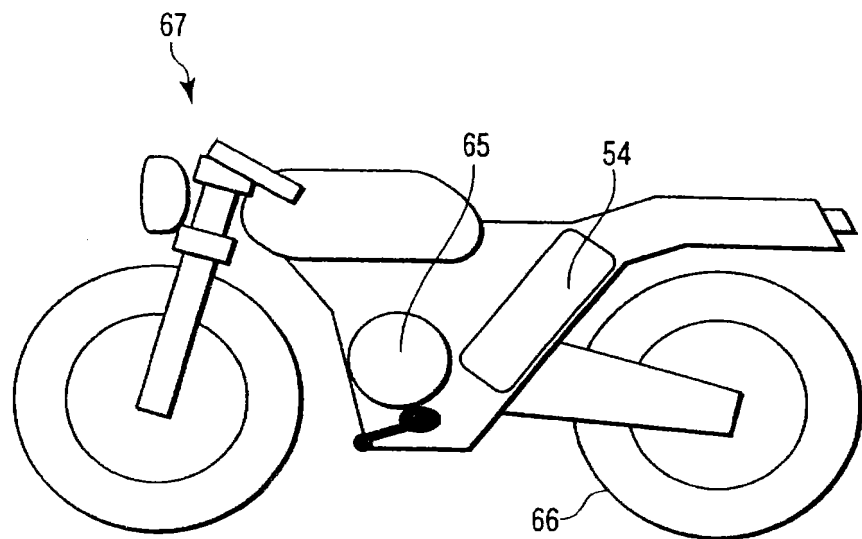


图 12